

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平6-322592

(43) 公開日 平成6年(1994)11月22日

(51) Int.Cl. <sup>9</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 2 5 D 11/36	3 0 1			
B 2 1 C 9/00		M 9347-4E		
		K 9347-4E		

審査請求 未請求 請求項の数 4 F D (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平5-132508

(22) 出願日 平成5年(1993)5月11日

(71) 出願人 000006855

新日本製鐵株式会社

東京都千代田区大手町2丁目6番3号

(72) 発明者 西田 朗

室蘭市仲町12番地 新日本製鐵株式会社室  
蘭製鐵所内

(72) 発明者 安沢 典男

室蘭市仲町12番地 新日本製鐵株式会社室  
蘭製鐵所内

(72) 発明者 嶋影 和宜

室蘭市水元町27-1 室蘭工業大学内

(72) 発明者 佐藤 忠夫

室蘭市水元町27-1 室蘭工業大学内

(74) 代理人 弁理士 井上 雅生

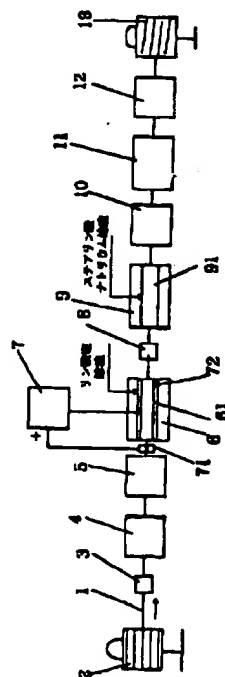
(54) 【発明の名称】 鋼材の表面処理方法およびその装置

(57) 【要約】

【目的】 本発明は、鋼材表面に高速で高品質のリン酸塩皮膜を形成させる表面処理方法、および前記リン酸塩皮膜を形成した鋼材表面にステアリン酸ナトリウムを反応させ金属石鹸潤滑皮膜を形成させる表面処理方法とその装置を提供する。

【構成】 鋼材を陽極として、リン酸塩溶液の中に浸漬させた陰極との間に直流電流をパルス状に印加してリン酸塩皮膜を形成させる。また、前記方法でリン酸塩皮膜を形成させた鋼材の表面にステアリン酸ナトリウムを反応させ金属石鹸潤滑皮膜を形成させる。

【効果】 本発明法に従えば、従来の表面処理法と同等以上のリン酸塩皮膜および金属石鹸潤滑皮膜を極短時間で得ることが可能となり、高品質の表面処理材を製造可能となったばかりか、ダイス寿命の延長や生産性向上による経済的効果や省力化にもたらす効果は極めて大きい。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 鋼材の表面にリン酸塩皮膜を形成させるに際し、前記鋼材を陽極として、リン酸塩溶液の中に浸漬させた陰極との間に直流電流をパルス状に印加してリン酸塩皮膜を形成させることを特徴とする鋼材の表面処理方法。

【請求項2】 請求項1記載の方法において、電流密度 $0.3\text{ A/dm}^2$ 以上 $500\text{ A/dm}^2$ 以下、周波数 $0.3\text{ Hz}$ 以上、 $20000\text{ Hz}$ 以下の直流電流をパルス状に印加することを特徴とする鋼材の表面処理方法。

【請求項3】 請求項1記載の方法で鋼材の表面にリン酸塩皮膜を形成した後、さらに該鋼材の表面にステアリン酸ナトリウムを反応させ、金属石鹸潤滑皮膜を形成させることを特徴とする鋼材の表面処理方法。

【請求項4】 鋼材の連続伸線工程において、伸線ダイス前に設置した表面処理装置が、前記鋼材の表面スケールを機械的に除去するデスケリング装置とリン酸塩溶液を反応管に供給し該反応管内を通過中の該鋼材にパルス状の直流電流を印加してリン酸塩皮膜を形成させるリン酸塩処理装置と、余分に付着したリン酸塩溶液を除く洗浄装置と、その後、さらに該鋼材表面にステアリン酸ナトリウム溶液を反応させ付着させるステアリン酸ナトリウム処理装置と、余分に付着したステアリン酸ナトリウム溶液を除去するエアージ装置と、該ステアリン酸ナトリウムが反応して形成した該鋼材表面の金属石鹸潤滑皮膜を乾燥させる乾燥装置とから列設構成したことを特徴とする鋼材の表面処理装置。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、鋼材表面にリン酸塩皮膜を形成させる表面処理方法およびリン酸塩処理とステアリン酸ナトリウム処理を組み合わせた表面処理方法とその実施に係わる装置に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 鋼材へのリン酸塩処理は、塗装下地、防錆処理や部品加工用潤滑皮膜として広く利用されている。

【0003】 リン酸塩処理は一般的に浸漬法、スプレー法により実施されてきており、リン酸塩処理の促進技術の一つとして電気的促進法がある。

【0004】 リン酸塩処理の電気的促進技術は英国特許16300号（1909年）で直流定電流法が開示されて以来、交流電圧法（例えば特公昭49-46220号公報）等の改良が重ねられている。

【0005】 また、冷間鍛造用線材、棒材の素材表面の潤滑処理の良否は、伸線工程のみならず、次工程の冷間鍛造用金型の寿命や製品品質に重大な影響を与える。

【0006】 この表面潤滑処理としてリン酸亜鉛、リン酸カルシウム等のリン酸塩皮膜を形成させた後、ステアリン酸ナトリウム等の反応型石鹸処理を施す組合せが良

好なものとして実施されてきており、その処理方法として、一般的なパッチ処理方法と伸線に先立って連続的に移動しつつある長尺材へのインライン処理（例えば特公平4-59972号公報）がある。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】 しかし、リン酸塩処理の電気的促進法において、直流定電流法は皮膜付着量の増加が可能だが、結晶の粗大化、密着性の低下等の問題がある。

10 【0008】 交流電圧法では結晶の緻密化が可能だが、生成させられる皮膜付着量が少ない問題があった。

【0009】 また、リン酸塩処理の後、その表面にステアリン酸ナトリウムを反応させる表面潤滑処理において、前述のインライン処理法では、処理液の高濃度化等を実施しても、通常の伸線工程に組み込む場合には、伸線速度を制限するか処理装置を長くする必要があった。

【0010】 しかも、高濃度化により処理液の消耗が激しいことや頻繁にスラッジ処理する必要が有る等、経済性、作業性にも問題があった。

20 【0011】 いずれの方法にせよ、潤滑性良好な条件とされる $8\text{ g/m}^2$ 以上の緻密で密着性が高いリン酸塩皮膜を5秒以内の短時間で生成させることはできなかった。

【0012】 またその皮膜の上にステアリン酸ナトリウムを反応させた金属石鹸（ $1\text{ g/m}^2$ 以上が良好とされる）の品質も十分ではなかった。

【0013】

【課題を解決するための手段】 本発明は以上の問題を解決する為に改良された電気的リン酸塩処理法とその処理条件および該リン酸塩処理とステアリン酸ナトリウム処理の組合せによる鋼材の表面処理方法とその装置に関するものである。

【0014】 本発明の適用となる鋼材とは熱間圧延材はもとより、その表面にメッキ皮膜を形成させたメッキ材、その他、原理的にリン酸塩処理が可能な全ての鋼材を対象として実施可能である。

【0015】 本発明の要旨とするところは、鋼材を陽極としてリン酸塩溶液の中に浸漬させた陰極間とに直流電流をパルス状に印加するリン酸塩処理法である。

40 【0016】 また、従来法を上回る高品質なリン酸塩皮膜を得る条件としてパルス状の直流電流を $0.3\text{ A/dm}^2$ 以上、 $500\text{ A/dm}^2$ 以下の密度で周波数 $0.3\text{ Hz}$ 以上、 $20000\text{ Hz}$ 以下の範囲で印加する。

【0017】 また、前記の方法でリン酸塩皮膜を形成させた鋼材の表面に、ステアリン酸ナトリウムを反応させ、短時間で金属石鹸潤滑皮膜を形成させる表面処理法である。

【0018】 本発明にかかる表面処理装置に関する発明の要旨は鋼材の連続伸線工程において、伸線ダイス前に機械的に除去するデスケリング装置、リン酸塩溶液を

反応管に供給し該反応管内を通過中の鋼材にパルス状の直流電流を印加してリン酸塩皮膜を形成させるリン酸塩処理装置と、余分に付着したリン酸塩溶液を除く洗浄装置と、その後、該鋼材表面にステアリン酸ナトリウム溶液を反応させ付着させるステアリン酸ナトリウム処理装置と、余分に付着したステアリン酸ナトリウム溶液を除去するエアバージ装置と、該鋼材表面の金属石鹸潤滑皮膜を乾燥させる乾燥装置とを列設構成したことにある。

【0019】なお、本発明で言うリン酸塩とは、リン酸亜鉛、リン酸ニッケル、リン酸鉄、リン酸カルシウムの一種または2種以上を含有したもののことである。

【0020】

【作用】本発明方法は、直流電流のパルス印加によりリン酸塩の析出が可能なPH上昇領域の厚みを制御して、リン酸塩結晶の析出と核生成を促進し、緻密で密着性の高いリン酸塩皮膜を短時間で生成させることと、その改良されたリン酸塩皮膜の上にステアリン酸ナトリウムを反応させることで、必要量の金属石鹸皮膜を極短時間で生成可能としたことに基づいている。

【0021】即ち、リン酸塩溶液中で直流通電された被処理材表面では、局所陽極反応の結果として水素気泡が発生するとともに、表面近傍の溶液のPHが上昇し、不溶性の第三リン酸塩が析出、成長する。

【0022】ところが、通電を長時間継続すると、水素気泡の発生量が過剰となり、PHの上昇領域の厚みが増加して、反応が活発な反応境界層が被処理材表面から離れる為、既に析出した皮膜の上に重なるように形成されるものが多くなり、結晶サイズが粗大化するとともに、結晶個数密度の小さい疎な皮膜となる。

【0023】このようなリン酸塩皮膜の上にステアリン酸ナトリウムを反応させても、金属石鹸皮膜の生成量が不十分であり、潤滑性不良となる。

【0024】本発明は、通電を瞬間的に中断した場合に、被処理材表面近傍の水素気泡の消散に伴う急激な圧力変動により、PH上昇領域内の高PH溶液と領域外の新鮮なリン酸塩溶液が置換する、所謂、置換流動作用を利用するものである。

【0025】置換流動により新鮮なリン酸塩溶液が被処理材表面に接触すると、新たな結晶核が生成され、次サイクルの通電時にはそれらの点でも結晶成長が促進されるから緻密で高付着量のリン酸塩皮膜を短時間で形成できる。

【0026】また、このように改良されたリン酸塩皮膜の上にステアリン酸ナトリウムを反応させると、従来処理法によるリン酸塩皮膜に反応させた場合よりも皮膜生成量が増加し密着性も高くなり、従来する方法では得られない良好な潤滑皮膜を短時間で得られる。

【0027】本発明のリン酸塩処理法により従来法を上回る高品質のリン酸塩皮膜を得る為の条件は、直流の電流密度が $0.3\text{ A/dm}^2$ 以上、 $500\text{ A/dm}^2$ 以下、

周波数 $0.3\text{ Hz}$ 以上、 $20000\text{ Hz}$ 以下の範囲でパルス状に印加することである。電流密度が $0.3\text{ A/dm}^2$ 未満では、皮膜付着量の増加は僅かで、従来法との顕著な差が見られないし、 $500\text{ A/dm}^2$ を越えると急激な水素気泡の発生により結晶が粗大化してしまう。

【0028】また、周波数 $0.3\text{ Hz}$ 未満、 $20000\text{ Hz}$ 超の場合にも結晶が粗大化する。この原因は、低周波数では置換頻度不足、高周波数では置換速度不足の為に推定される。

【0029】本発明の表面処理装置は、連続伸線工程の伸線ダイス前に設置される。サブライスタンド2より引き出した鋼材1は長手方向に連続的に移動させられつつ、矯正機3によりほぼ直線状に矯正され、デスケリング装置4により表面に付着したスケールを除去される。

【0030】スケールが除去された鋼材1は予熱装置5に供給される。予熱装置5は蒸気によって鋼材1を $80^\circ\text{C}$ から $100^\circ\text{C}$ に予熱するものである。

【0031】予熱された鋼材1はリン酸塩処理装置6に供給される。この処理装置6は鋼材の移動経路に従って配設された反応管61を備えている。

【0032】パルス電流供給装置7より配線された陰極電極72は反応管61内に配置され、反応管61の直前には鋼材1を挟み込むように接触するローラー式陽極電極71が配置されている。

【0033】反応管61には、図示を省略するリン酸塩タンク、移送ポンプよりリン酸塩溶液が供給され、反応管61内を連続的に移動する鋼材1にリン酸塩溶液を付着させながらパルス電流を通電し、リン酸塩皮膜を形成させる。

【0034】リン酸塩処理装置6を出た鋼材1は洗浄装置8において温湯により洗浄され、余分のリン酸塩溶液を除かれた後、ステアリン酸ナトリウム処理装置9に供給される。処理装置9にも反応管91が鋼材の移動経路に沿って配設され、図示を省略する溶液タンク、移送ポンプによりステアリン酸ナトリウム溶液が供給される。

【0035】鋼材1が反応管91を通過する間に、パルス電流印加法により生成されたリン酸塩皮膜とステアリン酸ナトリウムを反応させ、必要量の金属石鹸皮膜を生成させる。

【0036】反応管91を出たあとの表面には、未反応のステアリン酸ナトリウム溶液が多く付着している。

【0037】この未反応ステアリン酸ナトリウム付着量が過剰の場合、溶液の消耗が早いことや反応管9を出た後も反応が継続し、不必要な金属石鹸皮膜が生成されること、次工程の伸線ダイスや冷間鍛造ダイスに詰まる等の経済性、作業性、品質上の問題を引き起こす。

【0038】従って、反応管91の後にエアバージ装置10を設置し、余分なステアリン酸ナトリウム溶液を除去する。

【0039】エアバージの後、鋼材1は乾燥装置11に供給される。乾燥装置11は熱風発生機、熱線ヒーター等を内部に配置しており、150℃程度の熱風を鋼材1に吹きつける等して鋼材1を乾燥させる。

【0040】乾燥装置11をでた鋼材1は伸線ダイス12に供給され、縮径された後、巻き取り装置13にてコイル状に巻き取られる。

【0041】

【実施例】本発明の実施例を、鋼線材にリン酸亜鉛皮膜を形成させた後、ステアリン酸ナトリウムを反応させ、金属石鹸潤滑処理を実施した場合について詳述する。

【0042】第1表には、図1のインライン表面処理ラインを用いて本発明法と従来法を以下の条件で実施した結果を比較して示す。

【0043】＜実施条件＞

被処理材：JIS S45C相当、直径φ16mm

デスケリング：ショットブラスト

処理材予熱温度：80～100℃

リン酸亜鉛処理：濃度50Pt、処理時間5秒

印加電流：パルス電流印加法（本発明法）50A/dm<sup>2</sup> 20  
1（直流）、2Hz

直流定電流法（従来法）50A/dm<sup>2</sup>（直流）

無電流浸漬法（従来法）0A/dm<sup>2</sup>

ステアリン酸ナトリウム処理：濃度50g/l、処理時間5秒

エアバージ・乾燥：エアバージ0.5秒 熱風乾燥150℃、5秒

伸線条件：仕上げ線径φ14.3mm（減面率20%）\*

\*第1表から明らかなように、本発明法によれば9g/m<sup>2</sup>以上のリン酸亜鉛、1g/m<sup>2</sup>以上のステアリン酸亜鉛付着量が確保され、従来のインライン処理法を上回る付着量が得られている。

【0044】図2～4は、本発明法のパルス電流印加法（図2）と従来法（図3）、（図4）により生成したリン酸亜鉛皮膜をそれぞれ電子顕微鏡写真にて比較したものである。

【0045】図2 本発明法

パルス電流印加法

電流密度 50A/dm<sup>2</sup>

パルス周波数 2Hz

処理時間 5sec

【0046】図3 従来法

直流定電流法

電流密度 50A/dm<sup>2</sup>

処理時間 5sec

【0047】図4 従来法

無電流浸漬法

処理時間 5sec

【0048】これから分かるように本発明の方法による皮膜は、従来法に比較してその結晶が極めて緻密となっており、この改良されたリン酸塩皮膜を得られたことが従来のインライン処理法を上回るステアリン酸亜鉛皮膜の付着量増加をもたらす理由と推定される。

【0049】

〔表1〕

第1表

区 分	本発明法	従来法	
処理法名称	パルス電流法	直流定電流法	無電流浸漬法
処理設備	インライン表面処理ライン		
リン酸亜鉛付着量	9～12 g/m <sup>2</sup>	7～20 g/m <sup>2</sup>	4～6 g/m <sup>2</sup>
リン酸亜鉛結晶サイズ	20～50 μm	80～150 μm	40～70 μm
ステアリン酸亜鉛付着量	1.3～2.2 g/m <sup>2</sup>	0.8～2.0 g/m <sup>2</sup>	1.0～1.6 g/m <sup>2</sup>
伸線後のリン酸亜鉛残存付着量	7.5～9.3 g/m <sup>2</sup>	4.5～5.1 g/m <sup>2</sup>	3.1～4.7 g/m <sup>2</sup>

【0050】第1表には、表面潤滑皮膜の潤滑性を評価する一指標として伸線後のリン酸亜鉛の残存付着量も示す。これより、本発明法のリン酸皮膜は従来法に比べ残存量が多く、密着性に優れることがわかる。

【0051】図5は、本発明法のパルス電流印加条件と

リン酸亜鉛皮膜品質を付着量と結晶サイズで評価したもので、破線の内側は従来の無電流浸漬法で5秒間処理した場合の付着量（6g/m<sup>2</sup>）以上、且つ結晶サイズ（70μm）以下の皮膜を得られた範囲を示す。

【0052】更に実線の内側の範囲はより好適なる皮膜

(付着量  $8 \text{ g/m}^2$  以上結晶サイズ  $50 \mu\text{m}$  以下)を得られるパルス電流印加条件を示すもので、その範囲は電流密度  $5 \text{ A/dm}^2$  以上、 $400 \text{ A/dm}^2$  以下、周波数は  $1 \text{ Hz}$  以上、 $5000 \text{ Hz}$  以下であった。

【0053】また、図示を省略するデューティタイム(1パルス周期に対する通電時間の割合)の影響は、概ね  $0.1$  から  $0.85$  の範囲で良好な皮膜が得られた。

【0054】但し、好適な処理条件とは、必要な皮膜の重量、結晶サイズ、処理時間等の要求により決定すれば良く、本発明法が上記条件にのみ限定されるものではない。

【0055】

【発明の効果】以上述べたように、本発明法に従えば、従来の表面処理法と同等以上のリン酸塩皮膜および金属石鹸潤滑皮膜を短時間で得ることが可能となり、高品質の表面処理材を製造可能となったばかりか、ダイス寿命の延長や生産性向上による経済的効果や省力化にもたらす効果は極めて大きい。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明のインライン表面処理ラインを示す処理工程ブロック図である。

【図2】本発明法のパルス電流印加法によりインライン表面処理ラインで生成したリン酸亜鉛皮膜の結晶構造をそれぞれ比較した電子顕微鏡写真である。

【図3】従来法によりインライン表面処理ラインで生成

したリン酸亜鉛皮膜の結晶構造をそれぞれ比較した電子顕微鏡写真である。

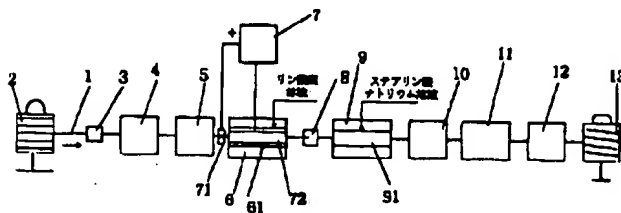
【図4】従来法によりインライン表面処理ラインで生成したリン酸亜鉛皮膜の結晶構造をそれぞれ比較した電子顕微鏡写真である。

【図5】本発明による品質良好なリン酸塩皮膜を得られるパルス電流印加条件の一例を示す図。

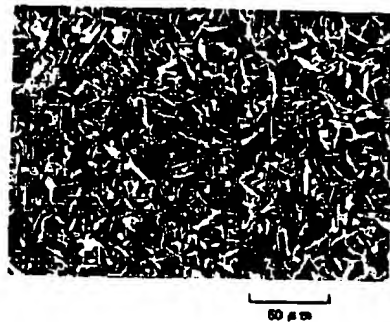
【符号の説明】

- 1 鋼材
- 2 サブライスタンド
- 3 矯正機
- 4 デスケーリング装置
- 5 鋼材予熱装置
- 6 リン酸塩処理装置
- 7 パルス電流印加装置
- 8 洗浄装置
- 9 ステアリン酸ナトリウム処理装置
- 10 エアバーシ装置
- 11 乾燥装置
- 12 伸線ダイス
- 13 巻き取り装置
- 61 リン酸塩反応管
- 71 陽極電極
- 72 陰極電極
- 91 反応管

【図1】



【図2】



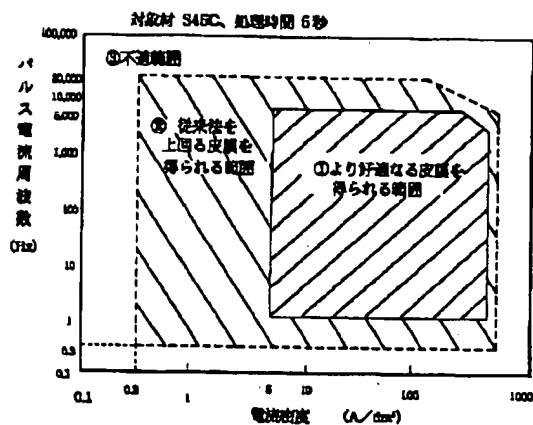
【図3】



【図4】



【図5】



- 領域① 付着量 8g/m²以上、結晶サイズ 50 μm以下  
 " ② 付着量 6g/m²以上、結晶サイズ 70 μm以下  
 " ③ 付着量が 6g/m²未満および/または結晶サイズ 70 μm超



(19)

(11) Publication number:

0

Generated Document.

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(21) Application number: 05132508

(51) Intl. Cl.: C25D 11/36 B21C 9/00

(22) Application date: 11.05.93

(30) Priority:	(71) Applicant: NIPPON STEEL CORP
(43) Date of application publication: 22.11.94	(72) Inventor: NISHIDA AKIRA YASUZAWA NORIO SHIMAKAGE KAZUNO SATO TADAO
(84) Designated contracting states:	(74) Representative:

### (54) SURFACE TREATMENT OF STEEL AND DEVICE THEREFOR

#### (57) Abstract:

**PURPOSE:** To provide a surface treatment, by which a high quality phosphate film is formed on the surface of steel at a high speed, and another surface treatment, in which a metallic soap lubricating film is formed by allowing the surface of the steel resulting from the above phosphate film forming surface treatment to react with sodium stearate and also to provide the device used for these treatments.

**CONSTITUTION:** In the phosphate film forming surface treatment of steel, a pulsating D.C. current is applied between the steel as the anode and the cathode dipped in a phosphate solution to form a phosphate film on the surface of the steel. Then a metallic soap lubricating film is formed on the surface of the steel resulting from the

above phosphate film forming surface treatment by allowing the above surface of the steel to react with sodium stearate. By using these surface treatments, the phosphate film and the metallic soap lubricating film, both of which have qualities equivalent to or higher than those attained by using the conventional surface treatments, can be formed in a very short time and high quality surface-treated materials can be produced and further, the economic effects and the effects on manpower saving due to the extension of the life of dies and the improvement in productivity are very great.

COPYRIGHT: (C)1994,JPO